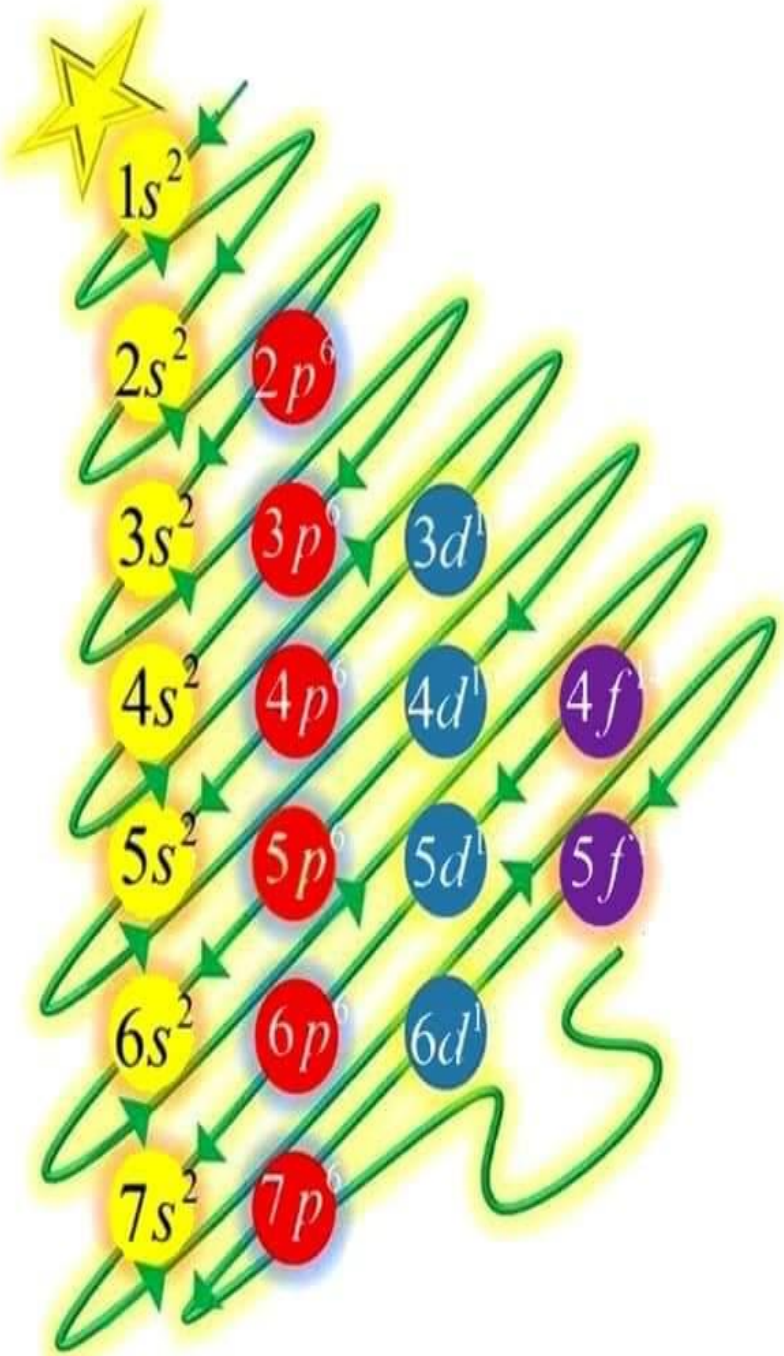
PITAGORAS

ACADEMIA

Feliz navidad



Profesor
Miguel Zavala

PITAGORAS
ACADEMIA

QUÍMICA

GRUPO PITÁGORAS

ELECTROQUÍMICA

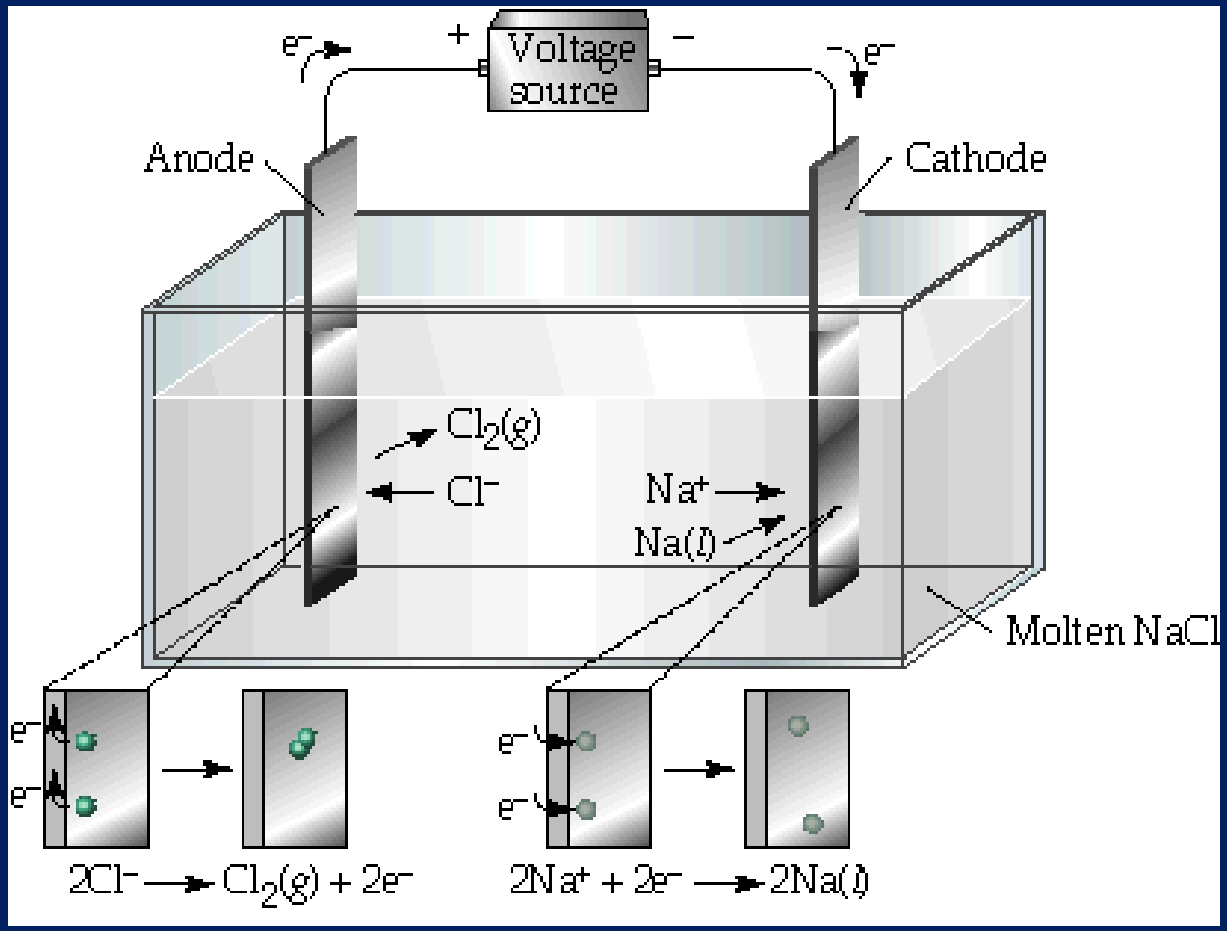
ELECTRÓLISIS

Celdas electrolíticas

- Son dispositivos en los cuales la energía eléctrica se usa para generar una reacción química que en otras condiciones no sucedería espontáneamente. A este proceso se le llama electrólisis.
- Una celda electrolítica debe contener:
  - Dos electrodos, ánodo o cátodo (inertes o activos)
  - Una fuente de corriente continua (una “bomba de electrones”).
  - Un electrolito (sal fundida o solución acuosa)

Celdas electrolíticas

- Al cerrar el circuito los electrones generados por la fuente externa llegan al **cátodo** (polo -) y la electrólisis se realiza se estos electrones son aceptados en una semirreacción de reducción. En el otro electrodo, el **ánodo** (polo +), simultáneamente una especie libera electrones y se oxida. Lo que determina si la electrólisis se produce es la “presión”, es decir, el voltaje con el que son “bombeados” los electrones.



Electrólisis de NaCl fundido

En este caso las reacciones son:

Cátodo (reducción): [$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$]x2

Ánodo (oxidación): $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

Reacción global: $\underbrace{2Na^+ + 2\,Cl^-}_{NaCl(l)} \rightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g)$

Electrólisis de NaCl fundido

En este caso los potenciales serían:

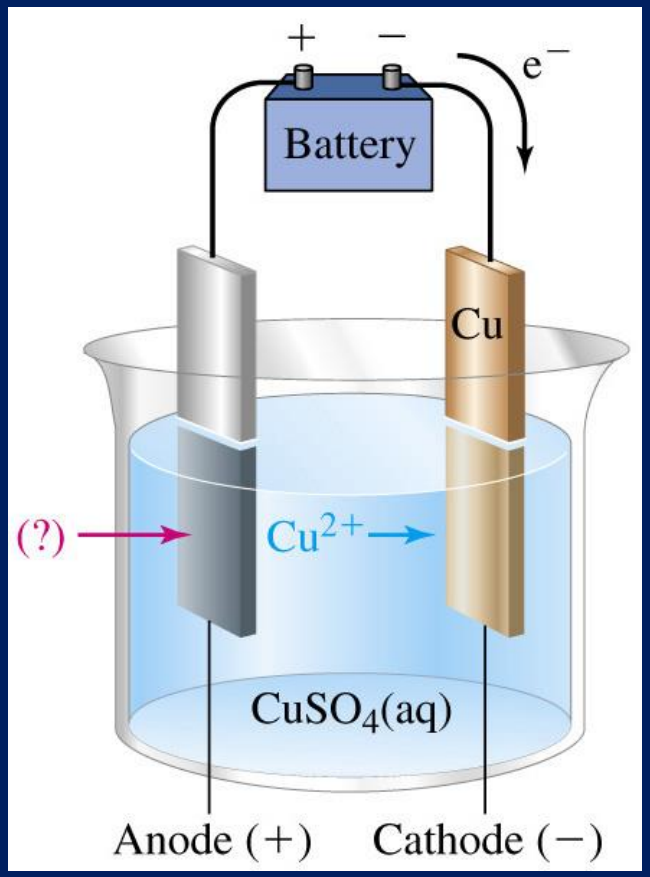
Cátodo (reducción): $[Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)]x2$ $E^o = -2.71$ V

Ánodo (oxidación): $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ $E^o = -1.36$ V

Reacción global: $2Na^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ Na(l) + Cl_2(g)$ $E^o = -4.07$ V

Es decir la fuente de corriente continua debe tener al menos un potencial de 4.07 V, para que la reacción ocurra !

Complicaciones en las celdas electrolíticas



- La electrólisis de soluciones acuosas no siempre son fáciles de predecir.
- Las predicciones antes hechas nada nos dicen sobre las velocidades de reacción.

Complicaciones

- **Sobrepotencial** (a menudo es necesario un potencial mayor al calculado en teoría).
  - La deposición de metales requiere pequeños sobrevoltajes.
  - La liberación de H_2 y O_2 requiere sobrtevoltajes altos.
- **Reacciones competitivas.**
  - Una molécula o ion del soluto se oxida o reduce
  - Elñ solvente puede oxidarse o reducirse.
  - El propio electrodo podría oxidarse o reducirse.
- **Estados no estándar** (varía el potencial Eº)
- **Naturaleza de los electrodos** (inertes o activos)

Sin embargo…

- En el ánodo ocurrirá la reacción de oxidación de mayor potencial de oxidación (menor E_{red})
- En el cátodo ocurre la reacción de reducción de mayor potencial de reducción.

Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- Electrólisis de H_2SO_4 diluido

  Electrólisis del agua

  - Ánodo $2\ H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^-$
  - Cátodo $(\ 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-\ )x2$

  - Reacción $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$

Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- Electrólisis de NaCl diluido

  Electrólisis del agua

  - Ánodo $2\ H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^-$
  - Cátodo $(\quad 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^- \ )x2$

  - Reacción $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$

Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- **Electrólisis de NaCl concentrado (salmueras, como el agua de mar)**

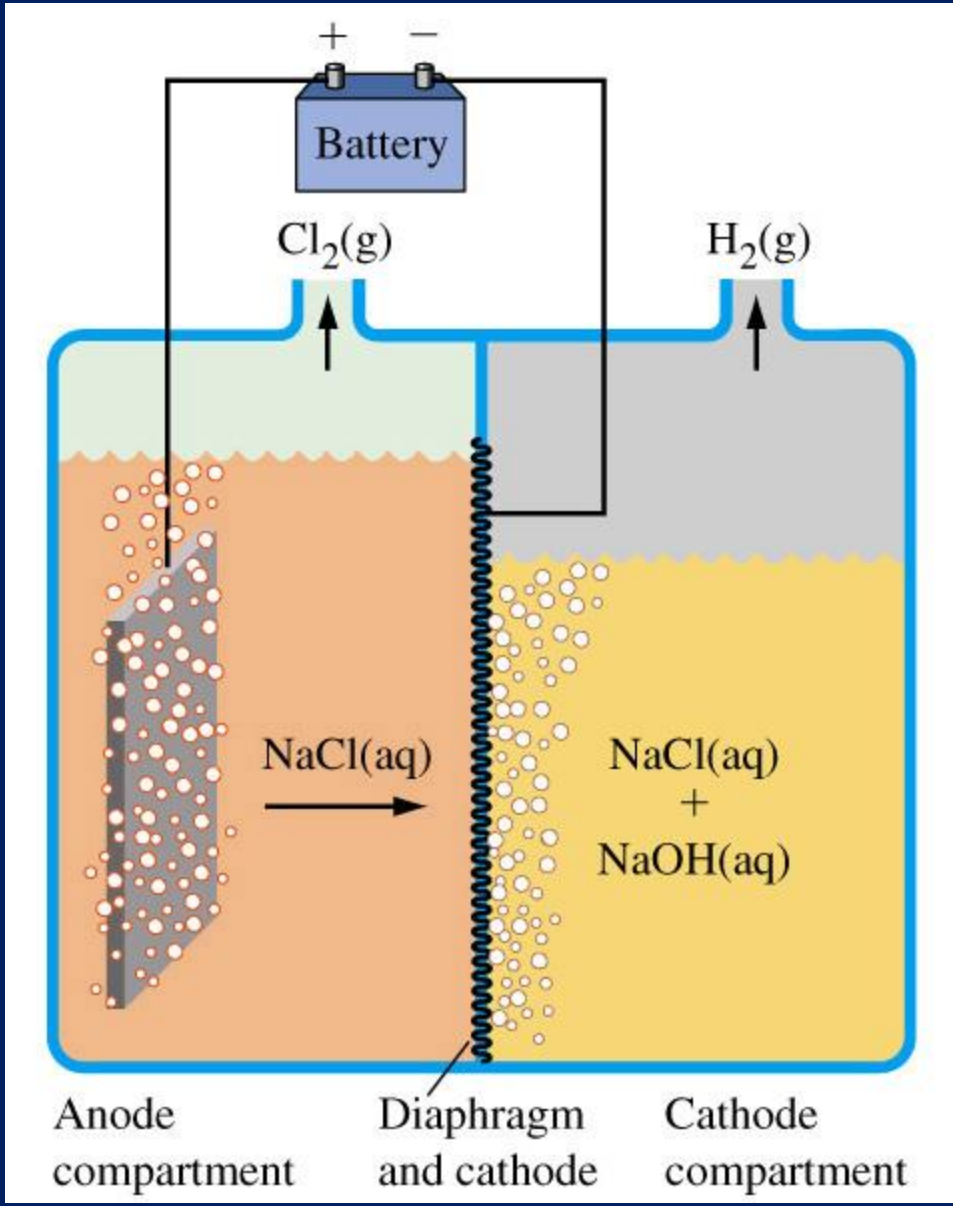
  - Ánodo $2\ Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
  - Cátodo $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$

  - Reacción $2\ Cl^-(ac) + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2(g) + Cl_2(g)$

  - Reacción $H_2O(l) + NaCl(ac) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2NaOH(ac)$

3 productos industriales muy importantes !

Electrólisis de NaCl concentrado (salmueras, como el agua de mar)



Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- **Electrólisis de HCl concentrado**

  - Ánodo $2\ Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
  - Cátodo $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$

  - Reacción $2\ Cl^-(ac) + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2(g) + Cl_2(g)$

  - Reacción $2\ HCl(ac) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g)$

Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- Electrólisis de soluciones acuosas de sales inorgánicas metálicas
- Generalmente ocurre:
  - Ánodo → oxidación del agua

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + O_2(g) + 4e^-$$

  - Cátodo → reducción de catión metálico

$$M^{n+} + n\ e^- \rightarrow M(s)$$

Electrólisis de soluciones acuosas
Algunos resultados (con electrodos de Pt)

- Ejemplo: electrólisis del $CuSO_4(ac)$

  - Ánodo $(2\ H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^-) \times ½$
  - Cátodo $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

  - Reacción $Cu^{2+} + H_2O \rightarrow 2H^+ + ½\ O_2(g) + Cu(s)$

  - Reacción $CuSO_4(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac) + ½\ O_2(g) + Cu(s)$

Electrólisis del agua

$$H_2O(l) \xrightarrow{\textit{electricidad}} H_2(g) + O_2(g)$$

Aplicaciones de la electrólisis

Electroplateado

Aplicaciones de la electrólisis

- Afino electrolítico

  Obtención de metales de alta pureza, como el cobre

Aspectos cuantitativos de la electroquímica

- Corriente eléctrica = flujo de e^-
- Cantidad de electricidad = carga eléctrica = q → se mide en coulomb (C)
- Unidad mínima de carga eléctrica = carga de un electrón = $1{,}602\ 10^{-19}$ C
- 1 faraday (F) es equivalente a 1 mol de e^-

  1 F = 6,02 1023 e^- = 96490 C
- Intensidad de corriente eléctrica (I) mide el flujo de electricidad en la unidad de tiempo → se mide en amperes (A)

$$I = q/t \quad \rightarrow \quad q = I\,t$$

Leyes de Faraday

- Primera Ley

  La masa de cualquier sustancia liberada, depositada o consumida en un electrodo es proporcional a la carga eléctrica que pasa por el circuito

$$m \propto q$$

De la ley : $m \propto q \rightarrow m = K \cdot q$..... ($\alpha$)

Pero : $\boxed{q = I \cdot t}$

- q = Carga eléctrica (C)
- I = Intensidad de corriente (A)
- t = Tiempo (s)

coulomb (C) = ampere (A) . segundo (s)

$$K = \text{constante electrolítica} = \frac{Eq\text{-}g}{96\,500}$$

Reemplazando en (α) :

$$\boxed{m_x = \frac{Eq\text{-}g_x}{96\,500} \cdot I \cdot t} \quad ; \quad \boxed{m_x = \frac{Eq\text{-}g_x}{26{,}8} \cdot I \cdot t}$$

$t \rightarrow$ segundos $\qquad$ $t \rightarrow$ horas

Leyes de Faraday

- Segunda Ley

  Las masas de diferentes sustancias liberadas, depositadas o consumidas en diferentes electrodos son proporcionales a sus masa equivalentes.

$$\frac{m_A}{Eq_A} = \frac{m_B}{Eq_B} = \frac{m_C}{Eq_C} = \ldots$$

$$\#eq_A = \#eq_B = \#eq_C = \ldots$$

FIN DE LA SESIÓN

PRACTICA Y APRENDERÁS